

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication:

**0 379 409  
A1**

(12)

# DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 90400099.9

(22) Date de dépôt: 15.01.90

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **A61K 7/021, A61K 7/13,  
A61K 7/42, A61K 7/48,  
C08K 5/3417, C08L 5/08,  
C08L 33/12, C08L 35/04,  
C08L 83/04, C08L 89/04**

(30) Priorité: 17.01.89 LU 87429

(43) Date de publication de la demande:  
25.07.90 Bulletin 90/30

(84) Etats contractants désignés:  
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI NL SE**

(71) Demandeur: **L'OREAL**  
**14, Rue Royale**  
**F-75008 Paris(FR)**

(72) Inventeur: **Grollier, Jean-François**  
**16bis boulevard Morland**  
**F-75004 Paris(FR)**  
Inventeur: **Mahieu, Claude**  
**90, avenue de Villiers**  
**F-75017 Paris(FR)**  
Inventeur: **Papantoniou, Christos**  
**17, rue des Basserons**  
**F-95160 Montmorency(FR)**

(74) Mandataire: **Casalonga, Axel et al**  
**BUREAU D.A. CASALONGA - JOSSE**  
**Morassistrasse 8**  
**D-8000 München 5(DE)**

(54) **Produits à base de particules de polymère comportant des pigments mélaniques, son procédé de préparation et son utilisation, en particulier en cosmétique.**

(57) **Produit constitué de particules de polymères, caractérisé par le fait que les particules de polymères sont choisies parmi les particules de :**

- (a) polymères dérivés de la kératine éventuellement modifiée;
- (b) fibroïne de soie;
- (c) polymères dérivés de la chitine éventuellement désacétylée;
- (d) polymères synthétiques choisis parmi :
  - (i) le polyméthacrylate de méthyle réticulé;
  - (ii) la poly- $\beta$ -alanine réticulée;
  - (iii) des microsphères creuses du copolymère de chlorure de vinylidène et d'acrylonitrile;
  - (iv) des microsphères poreuses de polyamide 12, de polyamide 6 ou de copolyamide 6/12;
  - (v) de poudres de silicone constituées par des gommes, des résines, des élastomères d'organopolysiloxanes, ces particules ayant une granulométrie inférieure à 100 microns et comportant en surface et/ou dans le réseau polymère, un pigment mélanique naturel ou synthétique, ce pigment étant soit formé préalablement et absorbé par les particules, soit formé in situ par oxydation d'un colorant indolique.

**EP 0 379 409 A1**

**Produit à base de particules de polymère comportant des pigments mélaniques, son procédé de préparation et son utilisation, en particulier en cosmétique.**

La présente invention est relative à des produits nouveaux constitués de particules fines de polymère, comportant des pigments mélaniques, à leur procédé de préparation et à leur utilisation, notamment dans le domaine de la cosmétique, pour le maquillage des poils et de la peau, la protection de l'épiderme humain contre le rayonnement UV et la coloration des cheveux.

La couleur des cheveux, de la peau et des poils d'origine humaine provient principalement des pigments mélaniques sécrétés par les mélanocytes et l'on connaît bien, par ailleurs, le rôle protecteur du pigment mélanique vis-à-vis du rayonnement solaire.

Ces pigments, d'origine naturelle, comprennent en particulier des pigments noirs ou bruns que l'on appelle des eumélanines.

Leur biosynthèse naturelle s'effectue en plusieurs étapes par polymérisation des produits d'oxydation d'un acide aminé : la tyrosine et l'un de ses produits d'oxydation est le 5,6-dihydroxyindole qui polymérise à son tour en eumélanine.

On a déjà cherché à fabriquer in vitro des pigments à base de pseudomélanine ou de composés similaires à la mélanine qui soient non toxiques et non allergènes et qui s'avèrent, notamment, intéressants dans les compositions de maquillage pour la peau, les poils, les cils et les sourcils, pour lesquels on recherche des pigments présentant une bonne innocuité par rapport aux pigments habituellement utilisés, tels que les pigments à base d'oxyde de fer.

La demanderesse a découvert, ce qui fait l'objet de l'invention, qu'il était possible de préparer avec un bon rendement, un produit constitué par des particules fines à base de polymères particuliers définis ci-après d'un pigment mélanique.

On appelle pigment mélanique le pigment formé par oxydation du 5,6-dihydroxyindole, éventuellement associé au 2-carboxy 5,6-dihydroxyindole.

Par analogie et simplification, on appellera également "pigment mélanique" le pigment formé par oxydation de chacun des composés de formule (I) définie ci-après.

Ces produits nouveaux peuvent être utilisés en tant que pigments ou adjuvants dans divers domaines techniques où l'on a recours à l'utilisation de particules pigmentées, tels que le domaine de la peinture, de la cosmétique, ...

Les produits conformes à l'invention sont utilisés plus particulièrement comme pigments dans l'industrie cosmétique, notamment pour la protection de l'épiderme humain contre les effets néfastes du rayonnement solaire, pour le maquillage de la peau, des poils, des cils et des sourcils et la coloration des cheveux.

La présente invention a donc pour objet un produit constitué par des particules fines de polymères particuliers, comportant des pigments mélaniques.

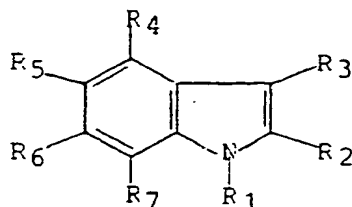
Un autre objet de l'invention est constitué par la préparation d'un tel produit.

L'invention concerne également l'application cosmétique de tels produits, notamment dans le maquillage de la peau et des poils (cils et sourcils), la protection de l'épiderme humain contre le rayonnement UV et la coloration des cheveux.

D'autres objets de l'invention apparaîtront à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

Le produit conforme à l'invention est essentiellement caractérisé par le fait qu'il est constitué de particules de polymères définis ci-après ayant une granulométrie inférieure à 100 microns et comportant, en surface et/ou dans le réseau polymère, un pigment mélanique naturel ou synthétique, formé in situ ou formé préalablement et absorbé par les particules polymères.

Le pigment mélanique résulte notamment de l'oxydation d'au moins un colorant indolique, répondant à la formule :



( I ) .. ——— ———

dans laquelle :

R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un groupement carboxyle ou un groupement alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> carbonyle;

- 5 R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> et R<sub>7</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un groupement -NHR (dans lequel R désigne H, alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>), acylamino, carboxyle, carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxy C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> carbonyle, alcoxy C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> carbonylalkyle C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, carbamyle, halogène, mono- ou polyhydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un groupement OZ, dans lequel Z désigne hydrogène, alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, un groupement
- 10 aralkyle (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), un groupement formyle, un groupement acyle en C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> linéaire ou ramifié, un groupement alcénoyle en C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> linéaire ou ramifié, un groupement -SiR<sub>11</sub>R<sub>12</sub>R<sub>13</sub>, un groupement -P(O)(OR<sub>8</sub>)<sub>2</sub>, un groupement R<sub>8</sub>OSO<sub>2</sub>-; les radicaux R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub>, ou bien R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub>, ou bien R<sub>6</sub> et R<sub>7</sub> pouvant former, conjointement avec les atomes de carbone auxquels ils sont rattachés, un cycle contenant éventuellement un groupement carbonyle, un groupement thiocarbonyle, un groupement  $\text{—P(O)(OR}_8\text{)}$  ou un groupe-
- 15 ment  $\text{—CR}_9\text{R}_{10}$ ;

sous réserve qu'au moins l'un des radicaux R<sub>4</sub> à R<sub>7</sub> représente un groupement OZ, ou bien que l'un des radicaux R<sub>4</sub> à R<sub>7</sub> représente -NHR, ou bien que R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub>, ou bien R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub>, ou bien R<sub>6</sub> et R<sub>7</sub> forment un cycle, R<sub>8</sub> et R<sub>9</sub> représentent un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle inférieur en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, R<sub>10</sub> représente un groupement alcoxy C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou un groupement mono- ou dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) amino, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> et

20 R<sub>13</sub>, identiques ou différents, représentent des groupements alkyle C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, linéaires ou ramifiés, et les sels correspondants des métaux alcalins, alcalino-terreux, d'ammonium et d'amines.

Les colorants indoliques sont choisis de préférence parmi le 4-hydroxyindole, le 4-hydroxy 5-méthoxyindole, le 4-hydroxy 5-éthoxyindole, le 5-hydroxyindole, le 2-carboxy 5-hydroxyindole, le 5-hydroxy 6-méthoxyindole, le 6-hydroxyindole, le 6-hydroxy 7-méthoxyindole, le 5-méthoxy 6-hydroxyindole, le 7-

25 hydroxyindole, le 5,6-dihydroxyindole, le 1-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 2-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 3-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 2,3-diméthyl 5,6-dihydroxyindole, le (5 ou 6)-acétoxy (6 ou 5)-hydroxy indole.

La granulométrie de ces particules est généralement supérieure à 0,01 micron et est de préférence comprise entre 0,01 et 50 microns et en particulier entre 0,1 et 20 microns.

30 Elles sont de préférence sphériques.

Les polymères utilisables selon l'invention sont des polymères essentiellement insolubles dans le milieu réactionnel et sont choisis parmi les polymères naturels ou synthétiques, organiques ou inorganiques, à réseau réticulé, cristallin ou amorphe, ayant un poids moléculaire compris entre 5.000 et 5.000.000, définis ci-après.

35 Le caractère essentiellement insoluble du polymère est justifié par des raisons essentiellement économiques dans la mesure où le pigment mélanique doit se fixer sur un support particulaire solide, pour former le produit conforme à l'invention.

La solubilité des polymères dans le milieu réactionnel ne doit pas dépasser de préférence 10%.

Ces polymères naturels ou synthétiques sont choisis parmi :

40 a) les polymères dérivés de la kératine qui sont en particulier choisis parmi les kératines animales ou humaines, issues, par exemple, de matériaux choisis parmi les cheveux, la laine, la peau, les poils, les soies, les plumes, les écailles et plus particulièrement les sabots, la corne.

Ces matériaux sont de préférence lavés et/ou dégraissés, puis réduits en particules.

D'autres polymères dérivés de la kératine sont des kératines modifiées chimiquement, ayant un poids

45 moléculaire compris entre 10.000 et 250.000, et en particulier la kératine partiellement hydrolysée (ou hydrolysate de kératine), obtenue à partir de peaux qui sont riches en produits soufrés et ayant un poids moléculaire compris entre 50.000 et 200.000. Cet hydrolysate est de préférence obtenu par hydrolyse alcaline modérée.

Des produits de ce type sont par exemple vendus sous la dénomination de KERASOL par la Société

50 CRODA.

D'autres kératines modifiées sont les kératines sulfoniques d'un poids moléculaire compris entre 10.000 et 100.000, obtenues à partir de plumes d'oie ou de poulet ou plus avantageusement encore de sabots ou de corne.

Cette kératine est obtenue par oxydation de tout ou partie des liaisons disulfures des groupements

55 cystine de la kératine en groupements acide cystéique : SO<sub>3</sub>H, l'oxydation étant avantageusement effectuée en milieu acide, tel que l'acide formique, au moyen d'un agent oxydant, tel que l'eau oxygénée.

b) La fibroïne de soie.

c) Les polymères dérivés de la chitine : ils sont constitués par la chitine qui est un polymère naturel.

dont la source la plus importante se trouve dans la carapace des crustacés, tels que crabes, homards, langoustes, etc... La chitine est préparée selon un procédé décrit, notamment, dans l'ouvrage de R.A.A. MUZZARELLI "CHITIN", édité chez PERGAMON PRESS OXFORD, 1977, pages 89-100 et 207-217. On peut également utiliser son dérivé désacétylé connu sous la dénomination de chitosane, obtenu par saponification des groupements acétyle de la chitine.

Le chitosane, tel que proposé dans le commerce, est particulièrement acétylé et contient 70 à 90% en poids de chitosane. On peut également l'utiliser sous forme de ses sels insolubles, tels que les sulfates et phosphates. Des produits de ce type sont vendus par exemple sous la dénomination de KYTEX par la Société HERCULES.

d) Les polymères synthétiques sont choisis parmi :

(i) le polyméthacrylate de méthyle réticulé, tel que le produit vendu sous la dénomination MICRO-PEARL M 305 par la Société SEPPIC;

(ii) la poly- $\beta$ -alanine réticulée, telle que décrite dans le brevet français 2.530.250, ou encore présentée avantageusement sous forme de microsphères présentant une très faible dispersité de taille, 85% en poids ayant une granulométrie comprise entre 28 et 46 microns. Ces poly- $\beta$ -alanines sont obtenues suivant un procédé consistant à polymériser entre 60 et 100 °C, et de préférence vers 80 °C, de l'acrylamide dans un mélange de solvants t-butanol/toluène, dans des rapports compris entre 1:24 et 10:1 et de préférence entre 1:6 et 6:1, en présence d'un initiateur de polymérisation, d'un copolymère octadécène-anhydride maléique comme agent de suspension, puis à soumettre la suspension de poly- $\beta$ -alanine obtenue à une réticulation à l'aide d'un dialdéhyde, tel que le glutaraldéhyde.

L'initiateur de polymérisation est de préférence du tertiobutylate de sodium ou de potassium (0,1 à environ 2 moles % par rapport à l'acrylamide).

Le glutaraldéhyde est utilisé sous forme d'une solution aqueuse entre 20 et 25% et dans une proportion comprise entre 1 et 15% en poids et de préférence entre 1 et 8% en poids par rapport au poids d'acrylamide de départ;

(iii) des microsphères creuses d'un copolymère de chlorure de vinylidène et d'acrylonitrile, vendues sous la dénomination EXPANCEL par la Société KEMA NORD;

(iv) des microsphères poreuses de polyamide 12, de polyamide 6 ou de copolyamide 6/12, vendues sous la dénomination ORGASOL par la Société ATO-CHIMIE. Ces microsphères ont de préférence une granulométrie comprise entre 10 et 50 microns;

(v) des poudres de silicone qui sont des gommages, des résines et plus particulièrement des élastomères d'organopolysiloxanes.

Les produits conformes à l'invention sont préparés suivant un procédé consistant essentiellement à mélanger à l'air et à une température de préférence ambiante et pouvant aller jusqu'à 100 °C, le composé indolique de formule (I) et les particules des polymères décrits ci-dessus, dans un milieu essentiellement non-solvant du polymère, comme défini ci-dessus.

Si on n'utilise pas d'autres agents oxydants que l'oxygène de l'air, on opère à un pH de préférence alcalin, auquel cas le pigment se forme progressivement et se fixe sur la surface des particules et/ou dans le réseau ou les pores de celles-ci. On peut également utiliser en présence d'oxygène un catalyseur métallique d'oxydation tel que l'ion cuivrique.

Ces produits peuvent également être préparés en procédant à une formation immédiate du pigment mélanique, en utilisant un agent oxydant tel que le peroxyde d'hydrogène, l'acide periodique et ses sels hydrosolubles et dérivés, les permanganates et bichromates, tel que de sodium ou de potassium, l'hypochlorite de sodium, le ferricyanure de potassium, le persulfate d'ammonium, l'oxyde d'argent, le chlorure ferrique, l'oxyde de plomb (Pb IV), le nitrite de sodium, par addition d'iodure et de peroxyde d'hydrogène, l'iodure étant de préférence un iodure de métal alcalin, alcalino-terreux ou d'ammonium.

Ces agents oxydants peuvent être activés éventuellement par un agent modificateur de pH.

Pour les produits destinés à une application cosmétique, on utilise de préférence comme agents oxydants le peroxyde d'hydrogène, l'acide periodique et ses sels, le permanganate de potassium, l'hypochlorite de sodium, le persulfate d'ammonium, le nitrite de sodium et le système iodure/péroxyde d'hydrogène.

L'ordre d'addition des composés intervenant dans la préparation du produit, conforme à l'invention, a peu d'importance à la condition que l'on incorpore en dernier lieu l'agent oxydant quand celui-ci est utilisé sans agent modificateur de pH, et dans le cas du système oxydant iodure/péroxyde d'hydrogène, on introduit en dernier lieu, soit le peroxyde d'hydrogène, soit l'iodure.

Dans le cas où l'on utilise un agent modificateur de pH pour activer l'agent oxydant, on préfère ajouter en dernier lieu, soit l'agent oxydant, soit l'agent modificateur de pH.

Lorsqu'on utilise un hydrolysat de kératine, le pH du milieu doit de préférence être inférieur à 5, afin

d'éviter la solubilisation de la kératine modifiée.

Lorsqu'on utilise une kératine sulfonique, le milieu est soit essentiellement alcoolique, soit aqueux, auquel cas le pH doit être inférieur à 7.

Lorsqu'on utilise le chitosane, le milieu aqueux doit avoir de préférence un pH supérieur à 5,8.

- 5 Comme indiqué ci-dessus, le milieu réactionnel est un milieu essentiellement non solvant du polymère considéré. Il est de préférence constitué par de l'eau et il peut éventuellement être constitué par un mélange d'eau et de solvant, le solvant étant choisi parmi l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, l'alcool tertibutylique, les éthers monométhylque, monoéthylque, monobutylique de l'éthylèneglycol, l'acétate du monoéthyléther de l'éthylèneglycol.

- 10 Ces solvant doivent, par ailleurs, pouvoir solubiliser le colorant indolique.

Lorsque le milieu est constitué par un mélange eau-solvant(s), les solvants sont présents dans des concentrations de préférences comprises entre 0,5 et 90% en poids par rapport au poids total de la composition et en particulier entre 2 et 50% en poids et de préférence entre 2 et 20% en poids.

- 15 Leur nature est choisie et leur proportion est ajustée en fonction des critères de solubilité des dérivés indoliques et du critère d'insolubilité du polymère.

Dans le procédé conforme à l'invention, on utilise de préférence le colorant indolique dans des proportions pondérales comprises entre 0,1 et 10% et de préférence entre 1 et 5% en poids, le polymère représentant 0,05 à 50% en poids et de préférence 4 à 30% en poids, le reste du mélange réactionnel étant généralement constitué par l'eau ou un mélange eau/solvant.

- 20 Les oxydants sont mis en oeuvre dans des quantités suffisantes pour oxyder le colorant indolique et former le pigment mélanique.

Lorsque l'on utilise l'ion iodure pour former le pigment mélanique, celui-ci est utilisé de préférence dans des proportions de 0,07 à 4% et en particulier entre 0,7 et 3%, en observant un rapport colorant indolique/I<sup>-</sup> compris entre 0,6 et 6.

- 25 Les proportions sont déterminées par rapport au poids du milieu réactionnel.

On peut utiliser, pour la préparation des particules de polymère comportant un pigment mélanique, un pigment mélanique naturel ou synthétique préparé au préalable qui se fixe à la surface des particules ou est absorbé par celles-ci. Dans ce cas, le pigment mélanique finement divisé est dispersé dans un milieu non solvant du polymère. Après absorption du pigment, les particules sont séchées.

- 30 Le produit sous forme de particules est utilisé de préférence dans le domaine cosmétique dans lequel il se présente de préférence sous la forme sphérique. Il peut être additionné dans les supports cosmétiques classiques à une concentration comprise entre 0,2 et 35% en poids et de préférence entre 2 et 20% en poids par rapport au poids total de la composition, pour conduire à des compositions cosmétiques protectrices de l'épiderme humain, des produits de maquillage, notamment des cils, des sourcils ou de la  
35 peau, tels que des fards à paupières, fards à joues, ligneurs encore appelés "eye-liners", mascaras pour les cils et les sourcils, ou encore des compositions tinctoriales pour cheveux. Ces supports cosmétiques sont connus en eux-mêmes.

- Ces compositions peuvent se présenter sous forme de lotion, de lotion épaissie, de gel, de crème, de lait, de poudre, de stick et éventuellement être conditionnées en aérosol et se présenter sous forme de  
40 mousse.

Lorsque les compositions sont utilisées pour le maquillage de la peau, des cils et des sourcils, elles peuvent notamment se présenter sous forme solide ou pâteuse, anhydre ou aqueuse, contre les émulsions huile-dans-eau ou eau-dans-huile ou encore les suspensions. Ces compositions présentent l'avantage d'être stables et de présenter une bonne innocuité.

- 45 Lorsque les compositions sont utilisées pour la protection de l'épiderme humain contre le rayonnement UV, elles constituent de ce fait des compositions dites "solaires", elles peuvent se présenter sous forme de suspensions ou de dispersions dans des solvants ou des corps gras, sous forme d'émulsions telles que crèmes et laits, de pommades, de gels, de bâtonnets solides ou de mousses aérosols.

- Dans tous les cas, lorsqu'elles sont utilisées sous forme d'émulsions, elles peuvent contenir en outre  
50 des agents tensio-actifs bien connus dans l'état de la technique, choisis parmi les agents tensio-actifs anioniques, non ioniques, cationiques ou amphotères.

- Les compositions de maquillage et les compositions solaires peuvent également contenir des corps gras, des solvants organiques, des silicones, des épaississants, des adoucissants, des filtres solaires, des agents anti-mousses, des agents hydratants, des parfums, des conservateurs, des agents anti-oxydants,  
55 des charges, des séquestrants, des agents de traitement tels que des polymères anioniques, cationiques, non ioniques, amphotères, ainsi que leurs mélanges, des propulseurs, des agents alcalinisants ou acidifiants.

Les corps gras peuvent être constitués par une huile ou une cire ou leur mélange, les acides gras, les

alcools gras, la vaseline, la paraffine, la lanoline, la lanoline hydrogénée, la lanoline acétylée.

Les huiles sont choisies parmi les huiles animales, végétales, minérales ou de synthèse et notamment l'huile de palme hydrogénée, l'huile de ricin hydrogénée, l'huile de vaseline, l'huile de paraffine, l'huile de Purcellin.

5 Les cires sont choisies parmi les cires animales, fossiles, végétales, minérales ou synthétiques, parmi lesquelles on peut citer les cires d'abeille, les cires de Carnauba, de Candelilla, de canne à sucre, du Japon, les ozokérites, la cire de Montan, les cires microcristallines, les paraffines.

Les compositions peuvent également contenir en plus des particules ultrafines comportant des pigments mélaniques, telles que définies ci-dessus, d'autres pigments généralement utilisés en cosmétique, 10 notamment les pigments nacrés permettant encore de varier les colorations susceptibles d'être obtenues.

Les exemples suivants sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant présenter un caractère limitatif.

#### 15 EXEMPLE 1

On prépare une poudre de polymère et de pigment mélanique en additionnant, successivement sous agitation magnétique, dans un bécher, les ingrédients suivants :

- Poly- $\beta$ -alanine réticulée à 3% (d'environ 2 microns)	4,9 g
- 5,6-dihydroxyindole	1,0 g
- Eau	91,4 g
- Nitrite de sodium	2,7 g
- HCl (1 N) qs pH = 4	

20 Après filtration, lavage à l'eau puis à l'alcool éthylique, on obtient une poudre ultrafine noire.

#### 30 EXEMPLE 2

35 On prépare une poudre de polymère et de pigment mélanique en additionnant, successivement sous agitation magnétique, dans un bécher, les ingrédients suivants :

- 6-hydroxyindole	1,7 g
- Alcool éthylique	13,2 g
- Eau	69,5 g
- Iodure d'ammonium	1,1 g
- Poly- $\beta$ -alanine réticulée (granulométrie comprise entre 0,1 et 1 micron)	9,9 g
- H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (solution aqueuse à 20 volumes)	4,6 g

40 Après filtration, lavage à l'eau puis à l'alcool éthylique, on obtient une poudre ultrafine ocre rouge.

#### 50 EXEMPLE 3

On prépare un composé chitomélanique en additionnant, successivement sous agitation magnétique, dans un bécher, les ingrédients suivants :

5	- 5,6-dihydroxyindole	1,5 g
	- Alcool éthylique	12,4 g
	- Eau	73,1 g
	- Iodure de potassium	0,7 g
	- Chitine extraite de carapaces de crustacés, vendue sous la dénomination CHITIN LS 2970 par la Société Laboratoire Sérobiologique de Nancy	1,6 g
	- Solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène à 30 volumes	10,7 g

10

Le pigment se forme dès l'addition de l'oxydant.

Après filtration, lavage à l'eau puis à l'alcool éthylique, on obtient une poudre ultrafine noire.

15

#### EXEMPLE 4

On prépare un composé chitomélanique en additionnant, successivement sous agitation magnétique dans un bécher, les ingrédients suivants :

25	- 5,6-dihydroxyindole	1,1 g
	- Eau	96,0 g
	- Chitine extraite de carapaces de crustacés, vendue par la Société Laboratoire Sérobiologique de Nancy sous la dénomination CHITIN LS 2970	1,9 g
	- Periodate de sodium	1,0 g

30

Le pigment se forme dès l'addition de l'oxydant.

Après filtration, lavage à l'eau puis à l'alcool éthylique, on obtient une poudre ultrafine noire.

35

#### EXEMPLE 5

On prépare un composé chitomélanique en additionnant, successivement sous agitation magnétique dans un bécher, les ingrédients suivants :

45	- 6-hydroxyindole	2,8 g
	- Alcool éthylique	24,9 g
	- Eau	69,2 g
	- Chitine extraite de carapaces de crustacés, vendue par la Société Laboratoire Sérobiologique de Nancy sous la dénomination CHITIN LS 2970	1,4 g
	- Persulfate d'ammonium	1,7 g

50

Le pigment se forme dès l'addition de l'oxydant.

Après filtration, lavage à l'eau puis à l'alcool éthylique, on obtient une poudre ultrafine de teinte lie de vin.

55

#### EXEMPLE 6

# EP 0 379 409 A1

On prépare un composé chitomélanique en additionnant, successivement sous agitation magnétique dans un bécher, les ingrédients suivants :

5	- 5-méthoxy 6-hydroxyindole	0,8 g
	- Alcool éthylique	31,7 g
	- Eau	63,4 g
	- Chitine extraite de carapaces de crustacés, vendue par la Société Laboratoire Sérobiologique de Nancy sous la dénomination CHITIN LS 2970	0,9 g
10	- Permanganate de potassium en solution aqueuse 1 N : 3,2 g	0,51 g MA

Le pigment se forme dès l'addition de l'oxydant.

15 Après filtration, lavage à l'eau puis à l'alcool éthylique, on obtient une poudre ultrafine violet mauve cendré.

## EXEMPLE 7

20

On prépare un composé chitomélanique en additionnant, successivement sous agitation magnétique dans un bécher, les ingrédients suivants :

25	- 2,3-diméthyl 5,6-dihydroxyindole bromhydrate	3,0 g
	- Alcool éthylique	27,6 g
	- Eau	66,3 g
	- Chitine extraite de carapaces de crustacés, vendue par la Société Sérobiologique de Nancy sous la dénomination CHITIN LS 2970	1,7 g
30	- Nitrite de sodium	1,4 g

35 La poudre ultrafine, après filtration, lavage à l'eau puis à l'alcool, est de teinte mauve.

## EXEMPLE 8

40

On prépare un composé chitomélanique en mélangeant, sous agitation magnétique, les composés suivants :

45	- Chitosane vendu sous la dénomination KYTEX M par la Société HERCULES	10,7 g
	- Eau alcalinisée par NaOH	
	Eau	75,9 g
	NaOH	1,4 g
50	- 5,6-dihydroxyindole	1,7 g
	- Alcool éthylique	10,3 g

55 A la poudre de chitosane en suspension dans l'eau alcaline, on ajoute le 5,6-dihydroxyindole en solution dans l'alcool éthylique. On sépare le précipité noir obtenu par filtration, lavage à l'eau, puis à l'alcool éthylique.



EXEMPLE 9

On prépare un composé kératino-mélanique en additionnant, successivement sous agitation magnétique, dans un bécher, les ingrédients suivants :

- Kératine (cheveux bruns lavés et réduits en poudre)	2,1 g
- 5,6-dihydroxyindole	0,8 g
- Alcool éthylique	21,1 g
- Eau	76,0 g

On laisse parfaire la réaction à l'air (15 minutes) avant de filtrer la poudre ultrafine gris beige obtenue.

EXEMPLE 10

On prépare un composé kératino-mélanique en additionnant, successivement sous agitation magnétique, dans un bécher, les ingrédients suivants :

- 5,6-dihydroxyindole	1,0 g
- Alcool éthylique	24,4 g
- Eau	57,0 g
- Kératine (cheveux bruns lavés et réduits en poudre)	1,3 g
- NaOH en solution aqueuse 1 N (16,3 g)	0,65 g MA

On obtient après filtration, lavage à l'eau puis à l'alcool éthylique, une poudre ultrafine gris moyen.

EXEMPLE 11

On prépare un composé kératino-mélanique en additionnant, successivement sous agitation magnétique, dans un bécher, les ingrédients suivants :

- Kératine (cheveux blancs lavés et réduits en poudre)	0,8 g
- 7-hydroxyindole	1,0 g
- Iodure de potassium	1,0 g
- Alcool éthylique	14,0 g
- Eau	69,2 g
- H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (solution aqueuse à 30 volumes)	14,0 g

On obtient après filtration, lavage à l'eau puis à l'alcool éthylique, une poudre ultrafine brun très foncé.

EXEMPLE 12

On prépare un composé kératinomélanique en additionnant, successivement sous agitation magnétique, dans un bécher, les ingrédients suivants :

# EP 0 379 409 A1

- Kératine (cheveux blancs lavés et réduits en poudre)	1,9 g
- 4-hydroxyindole	1,2 g
- Alcool éthylique	23,1 g
- Eau	70,1 g
- Periodate de sodium	3,7 g

Le pigment se forme dès l'addition de l'oxydant.

Après filtration, lavage à l'eau puis à l'alcool éthylique, on obtient une poudre ultrafine noire bleutée.

## EXEMPLE 13

On prépare un composé kératinomélanique en additionnant, successivement sous agitation magnétique dans un bécher, les ingrédients suivants :

- Kératine (de cheveux bruns lavés et réduits en poudre)	1,4 g
- 5-méthoxy 6-hydroxyindole	2,8 g
- Alcool éthylique	41,7 g
- Eau	51,4 g
- Permanganate de potassium (solution aqueuse 1 N : 2,7 g)	0,43 g MA

Le pigment se forme dès l'addition de l'oxydant.

Après filtration, lavage à l'eau puis à l'alcool éthylique, on obtient une poudre ultrafine noire.

## EXEMPLE 14

On prépare un composé kératinomélanique en additionnant, successivement sous agitation magnétique dans un bécher, les ingrédients suivants :

- Kératine (cheveux bruns lavés et réduits en poudre)	1,1 g
- 6-hydroxyindole	1,1 g
- Alcool éthylique	22,0 g
- Eau	74,7 g
- Persulfate d'ammonium	1,1 g

Le pigment se forme dès l'addition de l'oxydant.

Après filtration, lavage à l'eau puis à l'alcool éthylique, on obtient une poudre ultrafine noire.

## EXEMPLE 15

On prépare un composé kératinomélanique en additionnant, successivement sous agitation magnétique dans un bécher, les ingrédients suivants :

5

- Kératine (cheveux blancs lavés et réduits en poudre)	1,0 g
- 3-méthyl 5,6-dihydroxyindole	1,0 g
- Alcool éthylique	9,8 g
- Eau	87,6 g
- Nitrite de sodium	0,6 g
- HCl (1 N) qs pH = 4,9	

10

Le pigment se forme dès l'addition de l'oxydant.

Après filtration, lavage à l'eau puis à l'alcool éthylique, on obtient une poudre ultrafine brune.

EXEMPLE 16

15

On prépare un composé kératinomélanique en additionnant, successivement sous agitation magnétique dans un bécher, les ingrédients suivants :

20

- Kératine (cheveux blancs lavés et réduits en poudre)	3,2 g
- 4-hydroxyindole	3,2 g
- Alcool éthylique	32,0 g
- Eau	60,8 g
- Periodate de sodium	0,8 g

25

Le periodate se forme dès l'addition de l'oxydant.

30

Après filtration, lavage à l'eau puis à l'alcool éthylique, on obtient une poudre ultrafine gris moyen bleuté.

EXEMPLE 17

35

On prépare un composé kératinomélanique en additionnant, successivement sous agitation magnétique dans un bécher, les ingrédients suivants :

40

- Kératine (cheveux blancs lavés réduits en poudre)	1,0 g
- 5-hydroxyindole	1,7 g
- Alcool éthylique	9,8 g
- Eau	86,5 g
- Persulfate d'ammonium	1,0 g

45

Le pigment se forme dès l'addition de l'oxydant.

Après filtration, lavage à l'eau puis à l'alcool éthylique, on obtient une poudre ultrafine brun olive.

50

EXEMPLE 18

55

On prépare un composé kératinomélanique en additionnant, successivement sous agitation magnétique dans un bécher, les ingrédients suivants :

## EP 0 379 409 A1

- Kératine sulfonique (issue de sabots de bovins)	4,3 g
- 5,6-dihydroxyindole	0,9 g
- Iodure de sodium	0,9 g
- Alcool éthylique	87,0 g
- H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (solution aqueuse à 30 volumes)	2,2 g

Le pigment se forme dès l'addition du peroxyde d'hydrogène.

Après filtration, lavage à l'eau puis à l'alcool éthylique, on obtient une poudre ultrafine noire.

### EXEMPLE 19

On prépare un composé kératinomélanique en additionnant, successivement sous agitation magnétique dans un bécher, les ingrédients suivants :

- Kératine sulfonique (issue de sabots de bovins)	6,1 g
- 6-hydroxyindole	1,8 g
- Iodure d'ammonium	0,4 g
- Alcool éthylique	81,9 g
- H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (solution aqueuse à 30 volumes)	9,8 g

Le pigment se forme dès l'addition du peroxyde d'hydrogène.

Après filtration, lavage à l'alcool éthylique, on obtient une poudre ultrafine brun foncé.

### EXEMPLE 20

#### (I) Préparation de la poly- $\beta$ -alanine réticulée.

Dans un réacteur de 3 litres, muni d'un agitateur de type "ancree" d'un diamètre de 90 mm, d'une arrivée d'azote, d'une ampoule d'addition et d'une tête de colonne à distiller, on introduit : 934 g de toluène, 1666 g de tertiobutanol et 1,4 g de copolymère anhydride maléique/octadécène (vendu sous la dénomination PA-18) par la Société GULF. Après chauffage de ce mélange à 70 °C, on y ajoute 100 g d'acrylamide. On porte alors la température à 100 °C et on distille 120 ml du mélange azéotrope eau/toluène/tertiobutanol. Après la fin de la distillation, on refroidit le mélange réactionnel à 80 °C, et on ajuste la vitesse d'agitation à 550 t/minute. On ajoute alors en 10 min une solution de 2,24 g de tertiobutylate de potassium dans 40 g de tertiobutanol. L'ampoule d'addition est rincée par 120 ml de toluène. Après 7 heures d'agitation à 80 °C, on laisse revenir à température ambiante. On ajoute ensuite au mélange, goutte à goutte, 7,5 ml d'acide chlorhydrique 12 N.

A la suspension des microsphères obtenues, on ajoute sous vive agitation (550 t/min), à 50 °C, 100 ml d'eau en 15 minutes, puis 15 ml d'une solution de glutaraldéhyde à 25% en 20 minutes. Après avoir maintenu l'agitation pendant 4 heures à cette température, on laisse revenir à la température ambiante. Après décantation, les solvants surnageants sont éliminés et les microsphères sont lavées deux fois par 500 ml d'éthanol. L'essorage après chaque lavage est effectué par centrifugation (3500 t/min). Un lavage par 15 litres d'eau est ensuite effectué en continu, puis l'eau est éliminée jusqu'à un volume final de mélange de 600 ml.

La poly- $\beta$ -alanine réticulée est ensuite séchée par lyophilisation et l'on obtient 92 g de poudre blanche dont le diamètre des microsphères est en moyenne 0,37 $\pm$ 0,2 microns.

Le taux de réticulation, c'est-à-dire le rapport glutaraldéhyde/acrylamide, est d'environ 3%.

(II) Préparation de particules comportant le pigment mélaniqueMode opératoire (IIa)

5 0,55 g de 5,6-dihydroxyindole sont dissous dans 40 g d'eau, puis on ajuste à pH:9 par une solution de NaOH (1N). On y introduit 10 g des microsphères préparées suivant (I) imbibées par quelques gouttes d'éthanol. On chauffe à 40 °C, puis agite au rotovapor pendant 40 minutes. On obtient une dispersion incolore. On y introduit 1,25 g de CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O en solution dans 10 g d'eau. Dans la suspension, de  
 10 coloration brune, on fait barboter de l'oxygène pendant 2 heures. Les microsphères noircies sont laissées sous agitation pendant une nuit, à la température ambiante, sous atmosphère d'oxygène, puis lavées jusqu'à ce que les eaux de lavage soient incolores et neutres; les particules sont séchées par lyophilisation.

15 Mode opératoire (IIb)

a) 40 g de microsphères préparées suivant (I) sont gonflées par une solution composée de 10 g de CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O et de 400 g d'eau. Le mélange est mis sous agitation pendant 1 heure à température ambiante, puis lyophilisé.  
 20 b) 0,2 g de 5,6-dihydroxyindole sont dissous dans 80 g d'eau, puis on ajuste à pH:9 par une solution de NaOH (1N). Dans cette solution, on disperse 20 g de microsphères préparées plus haut (a). L'oxydation de la suspension noircie est complétée suivant le mode opératoire (IIa).

EXEMPLE 21

25

On prépare une poudre de polymère et de pigment mélanique, en additionnant successivement, sous agitation magnétique, dans un bécher, les ingrédients suivants :

30

35

- 5,6-dihydroxyindole	5,0 g
- Alcool éthylique	6,6 g
- Polyméthacrylate de méthyle réticulé, vendu sous la dénomination MICROPEARL M 305 par la Société SEPPIC	3,7 g
- Persulfate d'ammonium	1,5 g
- Eau	qsp 100,0 g

40

Après filtration, lavage à l'eau puis à l'alcool, on obtient une poudre ultrafine gris très foncé.

EXEMPLE 22

45

On prépare une poudre de polymère et de pigment mélanique en additionnant, successivement sous agitation magnétique dans un bécher, les ingrédients suivants :

50

55

- 5,6-dihydroxyindole	11,1 g
- Alcool éthylique	16,7 g
- Eau	55,5 g
- Polyamide 12 vendu sous la dénomination ORGASOL 2002 D Naturel par la Société ATO-CHIMIE	11,1 g
- NaOH pur	5,6 g

## EP 0 379 409 A1

On laisse parfaire la réaction à l'air (4 heures) avant de filtrer la poudre ultrafine noire obtenue qu'on sépare par filtration, lavage à l'eau, puis à l'alcool.

### EXEMPLE 23

On prépare une poudre de polymère et de pigment mélanique en additionnant, successivement sous agitation magnétique dans un bécher, les ingrédients suivants :

- 5,6-dihydroxyindole	11,1 g
- Alcool éthylique	16,7 g
- Eau	55,5 g
- Copolymère de chlorure de vinylidène/acrylonitrile sous forme de microsphère, vendu sous la dénomination EXPANCEL 551 WU par la Société KEMA NORD	11,1 g
- NaOH pur	5,6 g

On laisse parfaire la réaction à l'air (1 heure) avant de filtrer la poudre ultrafine gris très foncé obtenue qu'on sépare par filtration, lavage à l'eau, puis à l'alcool.

### EXEMPLE 24

On prépare une composition de coloration pour le traitement de cheveux blancs, en procédant au mélange des ingrédients suivants :

- Produit préparé selon l'exemple 20 (IIa ou IIb)	1,0 g
- Acide polyacrylique réticulé, vendu sous la dénomination CARBOPOL 940 par la Société GOODRICH	0,7 g
- Copolymère N-vinylpyrrolidone-acétate de vinyle, vendu par la Société GAF sous la dénomination PVP/VA-S-630	2,0 g
- Ethanol	17,0 g
- Emulsion à base de silicone cationique, vendue par DOW CORNING sous la dénomination DC 929	0,1 g
- Triéthanolamine qsp pH = 6,6	
- Eau	qsp 100,0 g

On applique 5 g de cette composition sur une mèche de cheveux blancs. Après séchage, les cheveux sont colorés dans une nuance gris moyen.

### EXEMPLE 25

On prépare un mascara de composition suivante :

5

10

- Stéarate de triéthanolamine	15,0 g
- Cire de Candelilla	8,0 g
- Cire de Carnauba	10,0 g
- Hydroxy éthyl cellulose	1,0 g
- Gomme arabique	1,0 g
- Produit selon l'exemple 18	8,0 g
- Parahydroxy benzoate de méthyle	0,15 g
- Parahydroxy benzoate de propyle	0,15 g
- Eau permutée	qsp 100,0 g

Dans cet exemple, on peut remplacer le produit de l'exemple 18 par celui de l'exemple 19.

15

### EXEMPLE 26

On prépare un eye liner de composition suivante :

20

25

30

- Propylèneglycol	8,0 g
- Polyéthylèneglycol	5,0 g
- Myristate d'isopropanolamine	3,0 g
- Gomme de xanthane	1,0 g
- Alcool polyvinylique	0,5 g
- Lanoline hydrogénée	4,0 g
- Parahydroxy benzoate de méthyle	0,1 g
- Parahydroxy benzoate de propyle	0,1 g
- Parahydroxy benzoate d'éthyle	0,1 g
- Mica titane	5,0 g
- Pigment noir (produit selon l'exemple 12)	7,0 g
- Eau permutée	qsp 100,0 g

35

Dans cet exemple, le produit de l'exemple 12 peut être remplacé par exemple par ceux des exemples 1, 3, 4, 6, 8, 11, 13, 14, 15, 18, 19.

40

### EXEMPLE 27

On prépare un fond de teint de composition suivante :

45

50

55

# EP 0 379 409 A1

5	- Acide stéarique	2,2 g
	- Stéarate de glycérol	3,2 g
	- Huile de vaseline	4,0 g
	- Palmitate d'isopropyle	9,0 g
	- Palmitate d'éthyl-2 hexyle	8,0 g
	- Parahydroxy benzoate de propyle	0,1 g
	- Triéthanolamine	1,1 g
	- Glycérine	3,0 g
10	- Propylèneglycol	2,0 g
	- Alumino silicate de magnésium	1,0 g
	- Carboxy méthyl cellulose sodique	0,2 g
	- Imidazolidinyl urée	0,3 g
	- Oxyde de fer jaune	2,0 g
15	- Oxyde de fer rouge	1,4 g
	- Produit selon l'exemple 14	0,5 g
	- Dioxyde de titane	8,0 g
	- Talc	5,0 g
	- Parfum	0,3 g
20	- Eau permutée	qsp 100,0 g

Dans cet exemple, le produit de l'exemple 14 peut être remplacé par ceux des exemples 2, 5, 9, 10, 11, 13, 14, 15, 20 ou 21.

## EXEMPLE 28

On prépare une composition solaire suivante :

35	- Octyl-2 dodécanol-1	10,0 g
	- Stéarate de magnésium	4,0 g
	- Cire d'abeille	5,0 g
	- Lanoline hydrogénée	1,0 g
	- Lanoline	4,0 g
	- Sesquioléate de sorbitan vendu sous la dénomination ARLACEL 83 par la Société ICI	4,5 g
	- Mélange de monodistéarate de glycérol et de stéarate de potassium (9317)	1,0 g
40	- Huile de vaseline	27,0 g
	- Produit préparé selon l'exemple 20 (IIa) ou 20 (IIb)	5,0 g
	- Conservateurs qs	
	- Parfum qs	
45	- Eau	qsp 100,0 g

## EXEMPLE 29

Dans un bécher et sous agitation magnétique, on dissout 1,34 g de 6-aminoindole dans une solution constituée de 140 ml d'eau et 18 ml d'alcool.

Le pH est ajusté à 6,3 par de l'acide acétique dilué. On ajoute alors 9 ml d'eau oxygénée à 20 volumes puis, sous azote, 48,4 g de poly- $\beta$ -alanine réticulée (préparée selon l'exemple 20).

On laisse gonfler la poly- $\beta$ -alanine réticulée pendant 2 heures, puis on ajoute goutte à goutte une solution d'iodure de potassium (0,75 g d'iodure dissout dans 7,5 cc d'eau).

On maintient le brassage pendant 2 heures supplémentaires, puis on filtre et on lave à l'eau.



On obtient 57,2 g d'une poudre noire.

### EXEMPLE 30

On prépare la composition suivante :

- Poudre de fibroïne de soie	10,0 g
- 5,6-dihydroxyindole	1,0 g
- Alcool éthylique	20,0 g
- H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (20 volumes)	20,0 g
- Triéthanolamine qsp pH = 8	
- Eau	qsp 100,0 g

Les ingrédients sont ajoutés les uns après les autres sous agitation. La coloration de la fibroïne de soie débute lorsque le pH est amené à 8 par la triéthanolamine. Le mélange est laissé sous agitation pendant 1 heure.

La solution est donc filtrée sur verre fritté n° 4 (le filtrat est limpide). La partie récupérée sur verre filtré est rincée successivement à l'eau et à l'alcool. La poudre obtenue est séchée. Elle est couleur vieux-rose (rose-gris).

### EXEMPLE 31

On prépare la composition suivante :

- Polydiméthylsiloxane en poudre, vendu sous la dénomination SILICONE POWDER X2-1605 par la Société DOW CORNING	10,0 g
- 4-hydroxyindole	1,0 g
- Alcool éthylique	10,0 g
- H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30 volumes)	10,0 g
- Ammoniaque à 22° Bé	10,0 g
- Eau	qsp 100,0 g

Le pH de la solution est de 10,6.

Les ingrédients sont ajoutés les uns après les autres, sauf le monohydroxyindole qui est préalablement dispersé dans l'alcool.

La polymérisation oxydative de l'indole commence dès l'addition de l'ammoniaque.

Le mélange est laissé sous agitation pendant 10 minutes, puis la solution est filtrée au verre fritté n° 4.

La poudre du fritté est lavée successivement à l'eau et à l'alcool jusqu'à ce que le jus de lavage soit incolore. La poudre séchée obtenue est de couleur gris foncé légèrement bleuté.

### 50 Revendications

1. Produit constitué de particules de polymères, caractérisé par le fait que les particules de polymères sont choisies parmi les particules de :

(a) polymères dérivés de la kératine éventuellement modifiée;

(b) fibroïne de soie;

(c) polymères dérivés de la chitine éventuellement désacétylée;

(d) polymères synthétiques choisis parmi :

(i) le polyméthacrylate de méthyle réticulé;

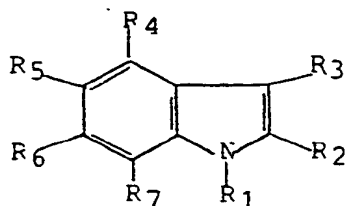
- (ii) la poly- $\beta$ -alanine réticulée;
- (iii) des microsphères creuses du copolymère de chlorure de vinylidène et d'acrylonitrile;
- (iv) des microsphères poreuses de polyamide 12, de polyamide 6 ou de copolyamide 6/12;
- (v) de poudres de silicone constituées par des gommages, des résines, des élastomères d'organopolysiloxanes,

ces particules ayant une granulométrie inférieure à 100 microns et comportant en surface et/ou dans le réseau polymère, un pigment mélanique naturel ou synthétique, ce pigment étant soit formé préalablement et absorbé par les particules, soit formé in situ par oxydation d'un colorant indolique.

2. Produit constitué de particules de polymères, caractérisé par le fait que les particules de polymères sont choisies parmi les particules de :

- (a) polymères dérivés de la kératine éventuellement modifiée;
- (b) fibroïne de soie;
- (c) polymères dérivés de la chitine éventuellement désacétylée;
- (d) polymères synthétiques choisis parmi :
  - (i) le polyméthacrylate de méthyle réticulé;
  - (ii) la poly- $\beta$ -alanine réticulée;
  - (iii) des microsphères creuses du copolymère de chlorure de vinylidène et d'acrylonitrile;
  - (iv) des microsphères poreuses de polyamide 12, de polyamide 6 ou de copolyamide 6/12;
  - (v) de poudres de silicone constituées par des gommages, des résines, des élastomères d'organopolysiloxanes,

ces particules ayant une granulométrie inférieure à 100 microns et comportant en surface et/ou dans le réseau polymère, un pigment mélanique résultant de l'oxydation d'au moins un colorant indolique répondant à la formule :



( I )

dans laquelle :

- R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;
- R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un groupement carboxyle ou un groupement alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> carbonyle;
- R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> et R<sub>7</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un groupement -NHR (dans lequel R désigne H, alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>), acylamino, carboxyle, carboxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxy C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> carbonyle, alcoxy C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> carbonylalkyle C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, carbamyle, halogène, mono- ou polyhydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un groupement OZ dans lequel Z désigne hydrogène, alkyle, linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, un groupement aralkyle (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), un groupement formyle, un groupement acyle en C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, linéaire ou ramifié, un groupement alcénoyle en C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, linéaire ou ramifié, un groupement alcénoyle en C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, linéaire ou ramifié, un groupement -SiR<sub>11</sub>R<sub>12</sub>R<sub>13</sub>, un groupement -P(O)(OR<sub>8</sub>)<sub>2</sub>, un groupement R<sub>8</sub>OSO<sub>2</sub>-; les radicaux R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub>, ou bien R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub>, ou bien R<sub>6</sub> et R<sub>7</sub> pouvant former, conjointement avec les atomes de carbone auxquels ils sont rattachés, un cycle contenant éventuellement un groupement carbonyle, un groupement thiocarbonyle, un groupement  $\text{P(O)(OR}_8\text{)}$  ou un groupement  $\text{CR}_9\text{R}_{10}$ ; sous réserve qu'au moins l'un des radicaux R<sub>4</sub> à R<sub>7</sub> représente un groupement OZ, ou bien l'un des radicaux R<sub>4</sub> à R<sub>7</sub> représente -NHR, ou bien que R<sub>4</sub> et R<sub>6</sub>, ou bien R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub>, ou bien R<sub>6</sub> et R<sub>7</sub> forment un cycle, R<sub>8</sub> et R<sub>9</sub> représentent un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle inférieur en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, R<sub>10</sub> représente un groupement alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou un groupement mono- ou dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> et R<sub>13</sub>, identiques ou différents, représentent des groupements alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, linéaires ou ramifiés,
- et les sels correspondants des métaux alcalins, alcalino-terreux, d'ammonium et d'amines.

3. Produit selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que la granulométrie des particules est supérieure à 0,01 micron et elle est de préférence comprise entre 0,01 et 50 microns.

4. Produit selon la revendication 2, caractérisé par le fait que le colorant indolique est choisi parmi le 4-hydroxyindole, le 4-hydroxy 5-méthoxy indole, le 4-hydroxy 5-éthoxyindole, le 5-hydroxyindole, le 2-

carboxy 5-hydroxyindole, le 5-hydroxy 6-méthoxy indole, le 6-hydroxyindole, le 6-hydroxy 7-méthoxy indole, le 5-méthoxy 6-hydroxyindole, le 7-hydroxy indole, le 5,6-dihydroxyindole, le 1-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 2-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 3-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 2,3-diméthyl 5,6-dihydroxyindole, le (5 ou 6)-acétoxy (6 ou 5)-hydroxy indole.

5 5. Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que lesdits polymères sont choisis parmi les polymères essentiellement insolubles dans le milieu réactionnel, dans lequel se déroule la réaction d'oxydation et qu'ils sont à réseau réticulé, cristallin ou amorphe, et ont un poids moléculaire compris entre 5.000 et 5.000.000.

10 6. Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que les kératines sont choisies parmi les kératines animales ou humaines, issues de matériaux choisis parmi les cheveux, la laine, la peau, les poils, les soies, les plumes, les écailles, les sabots, la corne.

7. Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que le polymère dérivé de la kératine est une kératine modifiée chimiquement, ayant un poids moléculaire compris entre 10.000 et 250.000, par hydrolyse ou oxydation.

15 8. Produit selon la revendication 7, caractérisé par le fait que le polymère dérivé de la kératine est une kératine partiellement hydrolysée, obtenue à partir de peaux et ayant un poids moléculaire compris entre 50.000 et 200.000.

9. Produit selon la revendication 7, caractérisé par le fait que la kératine modifiée est une kératine sulfonique, ayant un poids moléculaire compris entre 10.000 et 100.000, obtenue à partir de plumes d'oie  
20 ou de poulet ou de sabots ou de corne.

10. Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que les polymères dérivés de la chitine sont constitués par la chitine ou son dérivé désacétylé appelé chitosane.

11. Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que le polymère est une poly- $\beta$ -alanine réticulée.

25 12. Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que le polymère est constitué par des microsphères creuses de copolymères de chlorure de vinylidène et d'acrylonitrile ou de microsphères poreuses de polyamide 12, de polyamide 6 ou de copolyamide 6/12.

13. Procédé de préparation d'un produit tel que défini dans l'une quelconque des revendications 2 à 12, caractérisé par le fait que l'on mélange en milieu aqueux un colorant indolique tel que défini dans la  
30 revendication 2 et une charge particulière de polymère, ayant une granulométrie inférieure à 100 microns et qu'on procède ensuite à la formation du pigment par oxydation du colorant indolique.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé par le fait que l'oxydation s'effectue lentement à l'air, à pH alcalin.

15. Procédé selon la revendication 13, caractérisé par le fait que l'oxydation s'effectue par l'oxygène en  
35 présence d'un catalyseur métallique.

16. Procédé selon la revendication 13, caractérisé par le fait que l'oxydation s'effectue par addition d'agents oxydants constitués par le peroxyde d'hydrogène, l'acide periodique et ses sels, les permanganates, les bichromates, l'hypochlorite de sodium, le ferricyanure de potassium, le persulfate d'ammonium, l'oxyde d'argent, le chlorure ferrique, l'oxyde de plomb (Pb IV), le nitrite de sodium.

40 17. Procédé selon la revendication 13, caractérisé par le fait que l'oxydation s'effectue par addition d'un iodure alcalin, alcalino-terreux ou d'ammonium et de peroxyde d'hydrogène.

18. Procédé selon la revendication 13, caractérisé par le fait que les agents oxydants sont choisis parmi le peroxyde d'hydrogène, l'acide periodique et ses sels, le permanganate de potassium, l'hypochlorite de sodium, le persulfate d'ammonium, le nitrite de sodium et le système iodure/péroxyde d'hydrogène.

45 19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 18, caractérisé par le fait que le milieu réactionnel est un milieu essentiellement non solvant du polymère considéré, constitué par de l'eau ou un mélange d'eau et de solvant(s).

20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé par le fait que le solvant est choisi parmi l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, l'alcool tertibutylique, les éthers monométhylique, monoéthylique, mono-  
50 butylique de l'éthylèneglycol, l'acétate du monoéthyléther de éthylèneglycol.

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 20, caractérisé par le fait que le colorant indolique est présent dans des proportions pondérales comprises entre 0,1 et 10% en poids et de préférence entre 1 et 5% en poids par rapport au poids du milieu réactionnel, le polymère représentant 0,05 à 50% en poids et de préférence 4 à 30% en poids par rapport au poids du mélange réactionnel.

55 22. Procédé de préparation d'un produit selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on disperse le pigment mélanique formé au préalable, sous forme finement divisée, dans un milieu non solvant du polymère et contenant lesdites particules de polymère, et qu'après absorption du pigment, on sèche les particules.

23. Composition cosmétique, caractérisée par le fait qu'elle contient dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un produit tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 12 ou préparé selon le procédé défini dans l'une quelconque des revendications 13 à 22.

24. Composition selon la revendication 23, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de lotion, de lotion épaissie, de gel, de crème, de lait, de poudre, de stick et qu'elle est éventuellement conditionnée en aérosol.

25. Composition selon la revendication 23, destinée à être utilisée pour le maquillage de la peau, des cils et des sourcils, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme solide ou pâteuse, anhydre ou aqueuse.

26. Composition selon l'une quelconque des revendications 23 ou 25, destinée à la protection de l'épiderme humain contre les rayonnements solaires, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de suspension ou de dispersion dans des solvants ou des corps gras ou sous forme d'émulsion, de pommade, de gel, de bâtonnet solide ou de mousse aérosol.

27. Composition selon la revendication 23, caractérisée par le fait qu'elle contient des corps gras, des solvants organiques, des silicones, des épaississants, des adoucissants, des filtres solaires, des agents anti-mousses, des agents hydratants, des parfums, des conservateurs, des agents antioxydants, des charges, des séquestrants, des agents de traitement, des propulseurs, des agents alcalinisants ou acidifiants ou des corps gras.

28. Composition selon l'une quelconque des revendications 23 à 27, caractérisée par le fait qu'elle contient d'autres pigments permettant de varier les colorations.

29. Application de la composition selon la revendication 23 ou 26, à la protection de l'épiderme humain.

30. Application de la composition selon la revendication 23, comme produit de maquillage.

31. Application de la composition selon la revendication 23, pour la coloration des cheveux humains.

25

30

35

40

45

50

55



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 90 40 0099

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
P,X	EP-A-0 313 380 (ADVANCED POLYMER SYSTEMS, INC.) * Revendications; page 5, lignes 53-58; page 3, ligne 60 - page 4, ligne 1 *	1-3, 5, 12-31	A 61 K 7/021 A 61 K 7/13 A 61 K 7/42 A 61 K 7/48 C 08 K 5/341 C 08 L 5/08 C 08 L 33/12 C 08 L 35/04 C 08 L 83/04 C 08 L 89/04
P,A	GB-A-2 207 153 (L'OREAL)		
A	FR-A-2 371 917 (F. HOFFMANN-LA ROCHE & CIE, S.A.)		
A	GB-A-2 197 885 (L'OREAL)		
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			A 61 K C 08 K C 08 L
Lien de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 24-04-1990	Examinateur DE LOS ARCOS Y VELAZQUEZ
<b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b>			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 01.82 (P0402)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**